

⑨日本国特許庁
公開特許公報

⑩Int. Cl.² 識別記号 ⑨日本分類 庁内整理番号
C 09 D 11/16 116 B 21 2102-4J
C 09 D 11/02 116 B 011 2102-4J

①特許出願公開
昭54-16235

④公開 昭和54年(1979)2月6日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑤水性インキ組成物

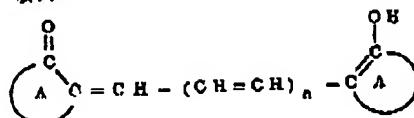
⑥特 願 昭52-77384
⑦出 願 昭52(1977)6月28日
⑧発明者 渡辺光一
同 松方市出口5丁目18番地10号
寺山睦雄
奈良県北葛飾郡上牧町片岡台3
丁目1番地54号203号
同 原田裕昭

奈良市高畠町387番地6号

⑨発明者 平島恒亮
堺市新金岡町1丁目7番地6棟
104号
⑩出願人 山本化学合成株式会社
八尾市弓削町南1丁目43番地
同 平島恒亮
堺市新金岡町1丁目7番地6棟
104号
⑪代理人 弁理士 牧野逸郎 外1名

明細書

1. 発明の名称
水性インキ組成物
2. 特許請求の範囲
3. 一様式



(但し、環Aは1-フェニル-3-置換-5-ヒドロキシオラン環を示し、1位のフェニル基は置換基として少なくとも、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで置換しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれ、且つ、低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合していてもよい少なくとも一つの置換基を有し、3位の置換基は低級アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで置換しててもよいカルボキシル基及び低級アルコキシカ

ルボニル基よりなる群から選ばれる一つの置換基であり、4位にはメチル基が結合し、メチル基の水素は低級アルキル基で置換されていてもよい。Aは0から9である。)で表わされる染料を含有することを特徴とする水性インキ組成物。

(2) 置換基がナトリウム又はカリウムで置換しているスルホン酸及びカルボキシル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水性インキ組成物。

(3) ピラゾロン環の3位の置換基がメチル基、ナトリウム又はカリウムで置換していてもよいカルボキシル基及びアルコキシ基における炭素数が1~4であるアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の水性インキ組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は水性インキ組成物に関するもので、詳しくは重炭酸又は活性塩素を含む水溶液により容易且つ完全に消去することができる水性インキ組成物に関するものである。

現在、一般に市販されている筆記具用、スタンプ用、記録計用等に使用されているインキ組成物は、通常、容易には消去されない性質が利点となつており、特に公文書、長期保存用等には上記性質を一層改善することが尚、要望されている。しかしながら、場合によつては、反対に容易且つ完全に消去される性質も要望されている。この目的のために、従来から既に知られている塩基性染料が酸性剤において次亜塩基性塩水溶液により消去される性質があることを利用することも可能であるが、しかし、この場合には、染料分解物の経時変化による質変等の発生を避けることができます。そのために記録用、記載用等の表面が次第に汚染される欠点があつた。

本発明は上記に臨みてなされたものであつて、酸性、中性、アルカリ性のいずれを問わず、必要に応じて簡単且つ完全に消去されると共に、消去後に質変等の発生しない新規且つ特異な水性インキ組成物を提供することを目的とする。

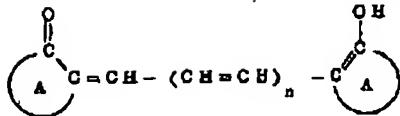
本発明の水性インキ組成物は、一般式

ることを特徴とする。

上記一般式において、ピラゾロン環の1位に置換されているフェニル基はナトリウム、カリウム等のアルカリ金属、カルシウム等のアルカリ土金属、アンモニウム、ジメチルアンモニウム、トリメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム等の低級アルキルアンモニウム、好ましくはナトリウム又はカリウムで置換しているスルホン酸基及びカルボキシル基の少なくとも一つの置換基として有し、前記置換基はメチレン基等の低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合してもよく、このほかにメチル基等の低級アルキル基、塩基、臭素等のハロゲン原子を置換基として有していてもよい。また、ピラゾロン環の3位の置換基はメチル基等の低級アルキル基、好ましくはナトリウム又はカリウムで置換してもよいカルボキシル基、又はアルコキシ基における炭素数が好ましくは1～4の低級アルコキシカルボキシル基である。

また、二つのピラゾロン環は4位でメチレン基

特開昭54-16235(2)



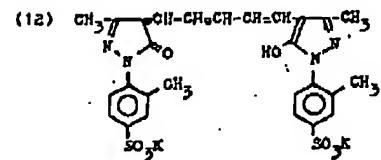
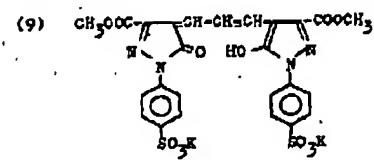
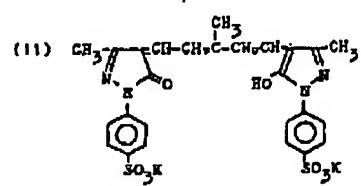
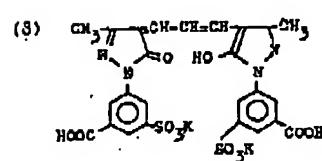
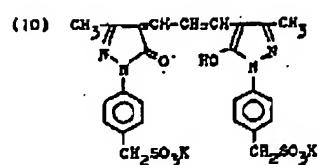
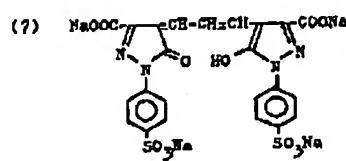
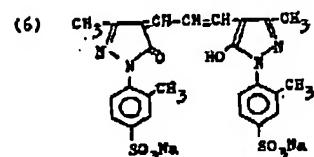
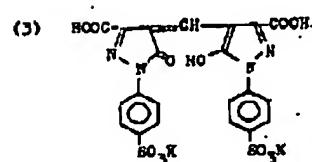
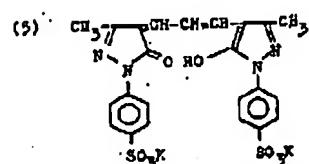
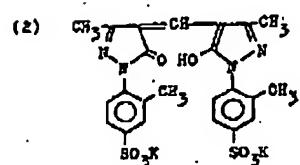
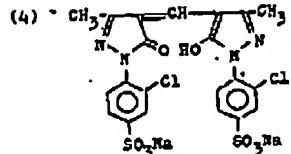
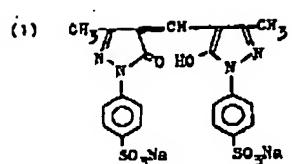
(但し、記号Aは1-フェニル-3-置換-5-ピラゾロン環を示し、1位のフェニル基は置換基として少なくとも、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで置換しているスルホン酸基及びカルボキシル基となる所から選ばれ、且つ、低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合してもよい少なくとも一つの置換基を有し、3位の置換基は低級アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで置換してもよいカルボキシル基及び低級アルコキシカルボニル基よりなる所から選ばれる一つの置換基であり、4位にはメチレン基が結合し、メチレン基の水素は低級アルキル基で置換されていてもよく、nは0～3である。)で表わされる染料を含むす

(nが0の場合)又はポリメチレン基(nが1以上の場合)で結合されており、上記一般式においてnは0～3である。一般に、nが0の場合は黄系色を呈し、nが1の場合は赤系色を呈し、nが2の場合は青系色を呈し、nが3以上になると深色効果により黒系色を呈するようになり、かくして、本発明においては同様の化合物により三原色が得られる。

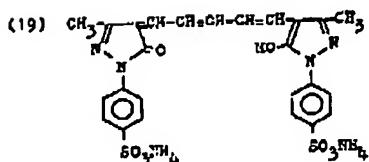
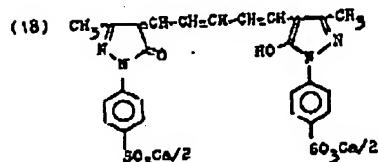
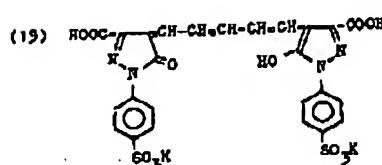
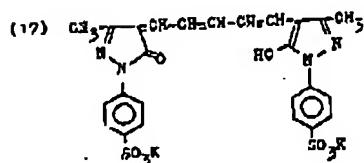
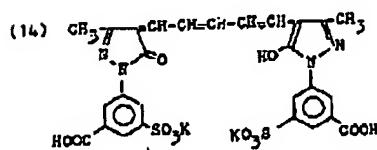
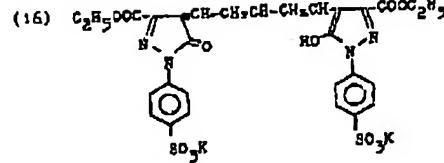
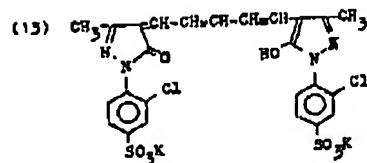
尚、前記一般式において、二つのピラゾロン環の構造は同一である必要はなく、また、低級アルキル基とあるのはそれぞれ独立にメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等を表わし、低級アルキレン基とはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基等を表わすものとする。

本発明において使用する前記一般式で表わされる染料の例を次に示す。

特開昭54-16235(3)



特開昭54-162354



本発明において使用する前記一枚式で表わされる染料は、上記に例示したものに限定されないのは勿論である。

本発明においては、インキ組成物の有すべき色、用途等に応じてその種類、使用量が通常に選択されるが、通常、インキ組成物の全重量に対して前記一枚式で表わされる染料は1～10質量%使用され、例えば、前記具用インキ組成物の場合には2～3質量%が適当である。

本発明の水性インキ組成物に使用する溶剤としては水のほかに水と混和し得る有機溶剤、例えば、メタノール、エタノール、エテレングリコール、ジエテレングリコール、メチルセロソルブ、エチルセロソルブ、メチルカルピトール、エチルカル

ピトール、オクタグリコール、グリセリン、ジメチルスルホキサイド、ホルムアミド、ジメチルカルボアミド等、及びこれらの混合物を併用することができる。通常、インキ組成物において40質量%以上を占めるように使用することが望ましい。更に、本発明においては、必要に応じて防腐剤、突然又は合成樹脂、界面活性剤等を添加して、インキ組成物としてもよい。また、本発明のインキ組成物は前記一枚式で表わされる染料のほかに、他の種類の染料を含有していても差支えない。

本発明のインキ組成物は以上のように、前記一枚式で表わされる染料の少なくとも一種を含有するものであつて、前記した塩基性染料の場合と異なり、酸性、中性、アルカリ性いずれにおいても重碳酸塩、活性塩素を含む水溶液等により簡単且つ完全に消去され、消去液にも黄変等が生じないという特色を有する。前記重碳酸塩としては重碳酸ナトリウム、重碳酸水素ナトリウム等を例示することができ、活性塩素を含む水溶液としては次亜塩素酸ナトリウム水溶液等を例示することがで

きるが、本発明のインキ組成物は通常、これらの水溶液の希薄なもので完全に消去されるのである。

更に、本発明のインキ組成物においては、前記一般式で表わされる染料が三原色を含み、且つ、ピラゾロン環及び/又は1位のフェニル基上の置換基の置換剤によつて色調がそれぞれに微妙に異なるから、深みのある色、鮮やかな色等、種々の色調を有するインキ組成物を得ることができ、しかも、この場合において、同様の化合物を組合せるので、染料相互の反応等の好ましくない現象も起こらない。

以下に本発明を更に詳細に説明するために、前記一般式で表わされる染料の合成例並びに本発明の実施例を示すが、本発明はこれら実施例により明らかにされるものではない。

合成例1. (前記染料(3)の合成)

1-(4'-スルホフェニル)-3-カルボキシル-5-ピラゾロン5.7部(重量部、以下同じ)、オルソ半酸エチル1.5部、トリエチルアミン4.5部及びアルコール3.0部を煮沸しつつ、10時間

特開昭54-16235(5)搅拌した後、アルコール2.0部に無水酢酸カリウム2.部を溶解させた溶液を加えて煮沸した。析出した生成物を呂四槽過し、乾燥して黄褐色粉末6.0部を得た。本品は水に溶解して青色を呈した。

合成例2 (前記染料(6)の合成)

1-(2'-メチル-4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン5.6部、テトラメトキシプロパン1.7部、トリエチルアミン3部及びアルコール3.0部を煮沸しつつ、5時間搅拌した後、アルコール1.5部に無水酢酸ナトリウム1.8部を溶解させた溶液を加えて煮沸した。析出物を呂四槽過して乾燥すると、暗めの色粉末6.0部を得た。本品は水に溶解して赤色を呈した。

合成例3 (前記染料(4)の合成)

1-(2'-メチル-4'-スルホフェニル)-3-メチル-5-ピラゾロン5.4部、2,4-ジメトロフェニルビリジニウムクロライド2.8部をアルコール4.0部中にてアンモニア0.6部を吹込んで反応させた。この際、発熱して40℃前後に昇温した。2時間反応させた後、アルコール2.0

部に無水酢酸カリウム2.3部を溶解させた溶液を加えて煮沸した。析出した染料を呂四槽過して、アルコール1.0部、次にアセトジ1.0部で洗浄後、乾燥すると、青黒色粉末6.2部を得た。本品は水に溶解して青色を呈した。

合成例4 (前記染料(6)の合成)

1-(4'-スルホフェニル)-3-カルボキシル-5-ピラゾロン5.7部と2,4-ジメトロフェニルビリジニウムクロライド2.8部とをアルコール4.0部中にて、前記合成例3と同様に、アンモニア1.2部を吹込んで反応させた。無水酢酸カリウムにより染料をカリウム塩として析出させ、呂四槽過し、アルコール、次にアセトンで洗浄した後、乾燥した。黒青色粉末6.0部を得、本品は水に溶解して青色を呈した。

実施例1

前記染料(3)3部、ステレンダリコール5.0部、水4.6.5部及びドーオキシ安息香酸ブチル0.5部を均一に溶解して黄色インキを調製し、サインペンに充填した。別に、無硫酸ナトリウムの0.5重

量%水溶液、亞硫酸水素ナトリウムの0.5重量%の水溶液及び次亜塩素酸ナトリウムの0.1重量%の水溶液をそれぞれ調製した。次に、前記サインペンで紙上に線を描き、上記各水溶液で処理したところ、筆記録はいずれの場合も完全に消去され、分解生成物に基づく褪色は認められなかつた。

実施例2

前記染料(2)2.5部、エテレンダリコール3.0部、メチルセロソルブ3.0部、水3.7部及びドーオキシ安息香酸ブチル0.5部を均一に溶解して赤色インキを調製し、実施例1と同様にして筆記録の消色試験を行なつたところ、筆記録はいずれの水溶液によつても完全に消去された。

実施例3

前記染料(2)2部、エテレンダリコール5.0部、水4.7.5部及びドーオキシ安息香酸ブチル0.5部を均一に溶解して青色インキを調製し、実施例1と同様にして筆記録の消色試験を行なつたところ、筆記録はいずれの水溶液によつても完全に消去された。

手続補正書(方式)
昭和52年10月26日

特開昭54-16235(6)

特許庁長官

殿

1. 事件の表示
昭和52年特許第77304号

2. 発明の名称 水性インキ組成物

3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人

住 所 大阪府八尾市弓削町南1丁目43番地
氏 名 山本化学会社

4. 代理人

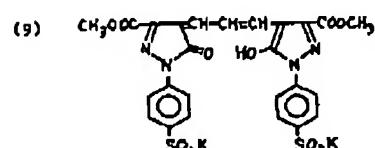
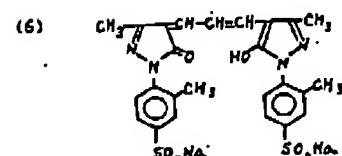
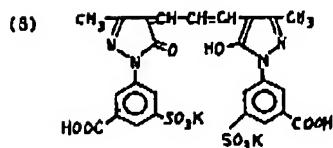
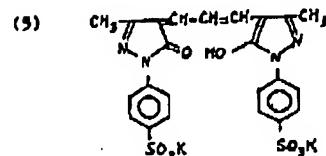
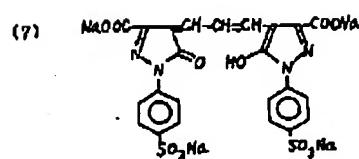
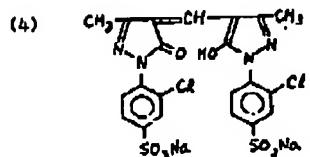
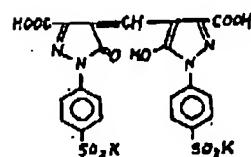
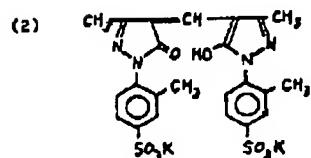
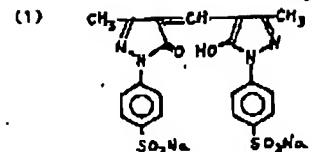
住 所 大阪市西区西本町1丁目13番11号
氏 名 井端士(7012)牧野達郎

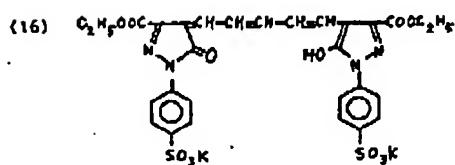
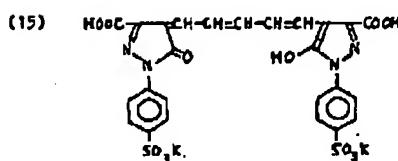
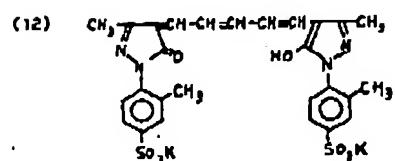
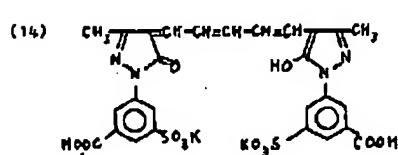
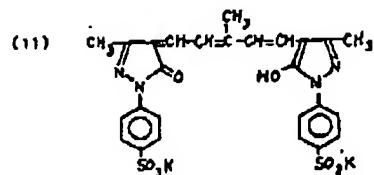
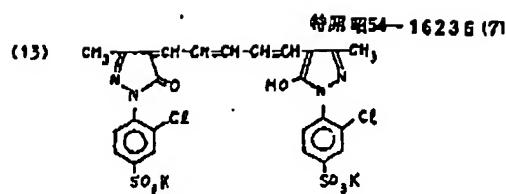
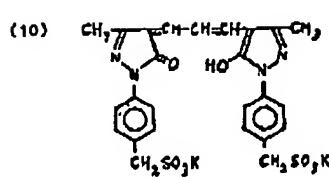
5. 補正命令の日付 昭和52年9月3日
(請求日 昭和52年9月27日)

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象 明細書の争点(第7-12項)

8. 補正の内容 別紙のとおり





特許補正書(回数)

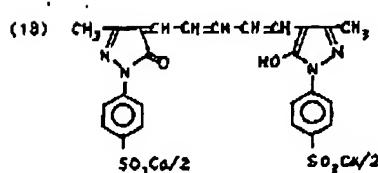
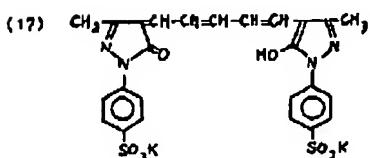
昭和53年1月27日

特許庁長官致

1. 備考の表示 昭和52年特許第27384号
2. 明細の名称 水性インキ組成物
3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
住所 大阪府八尾市弓削町町1丁目43番地
名称 山本化学合成株式会社
4. 代理人

住所 大阪府西淀川区西本町1丁目13番11号
信濃園座頭ビル内
氏名 弁理士(7912)牧野逸郎
5. 補正により増加する発明の数 0
6. 補正の対象 明細書特許請求の範囲の欄及び発明の詳細を説明の欄
7. 補正の内容 別紙のとおり



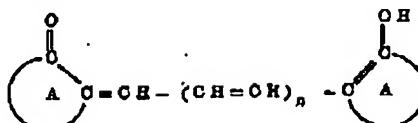
補正の内容

- 1.特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- 2.明細書第4頁最下行の「0~3」を「0~2」と補正する。
- 3.明細書第6頁3行の「0~3」を「0~2」と補正する。
- 4.明細書第6頁5~6行の「nが3以上になると…になり、」を削除する。

以上

特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、環△は1-エニル-3-置換-5-ピタゾン環を示し、1位のフェニル基は置換基として少なくとも、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで置換しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれ、且つ、低級アルキレン基を介して前記フェニル基に結合していてもよい少なくとも一つの置換基は低級アルキル基、アルカリ金属、アルカリ土金属、アンモニウム又は低級アルキルアンモニウムで置換していてもよいカルボキシル基及び低級アルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれる一つの置換基であり、6位にはメチル基が結合し、メチル基の水素は低級アルキル基で置換されていてもよく。

nは0~2である。)で表わされる染料を含有することを特徴とする水性インキ組成物。

(2) 置換基がナトリウム又はカリウムで置換しているスルホン酸基及びカルボキシル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の水性インキ組成物。

(3) ピタゾン環の3位の置換基がメチル基、ナトリウム又はカリウムで置換していてもよいカルボキシル基及びアルコキシ基における炭素数が1~4であるアルコキシカルボニル基よりなる群から選ばれることを特徴とする特許請求の範囲第1項又は第2項記載の水性インキ組成物。

Thickened correctable ink, useful in e.g. roller ball pen without regulator, is based on mixture of water, polar solvent, thickener and dye changing color in presence of alkali, acid, oxidant, reducing agent and/or (de) complexing agent

Patent Assignee: STS SCHREIBGERAETE TECH SCHWARZWALD GMBH

Inventors: HAISCH P

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19903248	A1	20000810	DE 1003248	A	19990128	200051	B
DE 19903248	C2	20030731	DE 1003248	A	19990128	200350	

Priority Applications (Number Kind Date): DE 1003248 A (19990128)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19903248	A1		5	C09D-011/16	
DE 19903248	C2			C09D-011/16	

Abstract:

DE 19903248 A1

NOVELTY Ink with relatively high viscosity is based on a mixture of water, polar solvent, thickener and a dye that undergoes a color change caused by a pH increasing or reducing and/or oxidizing or reducing and/or complexing or decomplexing substance or mixture.

USE The ink is useful in fountain pens, gel pens and especially roller ball pens, e.g. for use in schools and offices.

ADVANTAGE The thickener gives a viscous ink, which is converted to a sol of low viscosity when shear is applied, so that the pen needs no complicated regulator system. Corrections can be made e.g. with ink eradiator, the ink flow is constant and the pen can be left open for longer than usual.

pp; 5 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - IMAGING AND COMMUNICATION - Preferred Ink: The ink has a viscosity of 0.7×10^3 to 50×10^3 mPa x s. It contains at most 70, preferably 64-69 wt.% water and 0.05-0.4 wt.% biopolymer or synthetic polymer as thickener. Suitable polar solvents are higher alcohols, diols, triols or mixtures of these. The dye is Acid Blue 93 and may be mixed with a pigment. The ink may also contain pH regulator, surfactant and/or preservative.

Derwent World Patents Index

© 2004 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog OCT. 28. 2004 4:41PM

MARSHALL, GERSTEIN & BORUN

NO. 3452 P. 55
Page 2 of 2

Dialog® File Number 351 Accession Number 13378278

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.